

1/7/3

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008484698

WPI Acc No: 1990-371698/199050

Compounding agent for cosmetic material for hair - contains polymer latex
having bridge formation structure

Patent Assignee: LION CORP (LIOY)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2268113	A	19901101	JP 8988278	A	19890407	199050 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8988278 A 19890407

Abstract (Basic): JP 2268113 A

Agent contains polymer latex of average particle size 200nm or less
having a bridge formation structure so that the spin-grating relaxation
time (T2) is 1.2 sec. or less.

USE - Agent is compounded in hair cosmetic material e.g. hair liq.,
hair cream, shampoo, rinse and treatment agent. It provides good hair
style keeping effect at high temp., lustre and smoothness with hair
when applied. (12pp Dwg.No.0/0)

Derwent Class: A96; D21

International Patent Class (Additional): A61K-007/06

⑪公開特許公報 (A) 平2-268113

⑫Int.Cl.⁵A 61 K 7/06
7/11

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)11月1日

8314-4C
8314-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑭発明の名称 毛髪化粧料用配合剤

⑮特願 平1-88278

⑯出願 平1(1989)4月7日

⑰発明者	宮川 純平	東京都新宿区西早稲田2-14-18
⑰発明者	浮谷 千里	千葉県市川市新田2-23-11
⑰発明者	清宮 章	東京都江東区東陽7-4-11-105
⑰発明者	鈴木 勉	千葉県習志野市谷津4-7-15-914
⑰出願人	ライオン株式会社	東京都墨田区本所1丁目3番7号
⑰代理人	弁理士 池浦 敏明	外1名

明細書

1. 発明の名称

毛髪化粧料用配合剤

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒子径が200nm以下で、架橋構造を有すると共にNMRのスピ-ン-格子緩和時間(T_1)が1.2秒以下のポリマーラテックスを必須成分とすることを特徴とする毛髪化粧料用配合剤。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、不飽和单量体を乳化させて得られる超微粒子化ポリマーラテックスを必須成分とする毛髪化粧料用配合剤に関する。

(従来技術)

一般に、毛髪をセットし、ヘアスタイルを保持するために、セットローション、ヘアスプレーなど、樹脂を主体とした製品がある。樹脂を主体とした製品は、水分による影響(ヘアスタイルの保持力の低下、ベタつきなどの仕上がり感の劣化)を極力少なくするために水分を吸収または透過し

にくい組成にされているが、雨の日などの湿度の高い日には、充分なヘアスタイル保持効果が発揮できない。特開昭53-101541号公報には、毛髪化粧料用組成物として、エタノール系化粧用ビヒクルと熱可塑性樹脂系重合物質を含んだ組成が、乾燥状態において湿度による軟化に強いとしているが、樹脂フィルムの特性からの推論であり、毛髪を用いた評価結果は記載されていない。

また、毛髪表面を水不溶性のラテックスでコーティングして、湿度に対するセット保持性の向上をはかる試みもなされているが、粒子内部に架橋構造を有しないために、皮膜形成時の強度が弱く、さらには、粒子径が大きい(0.1~5ミクロン)ために、つやが不足したり(特開昭60-84211号公報)、軽相乳化を行うための乳化剤を多量に使用するためにセット性の向上が不十分である(特公昭63-60002号公報、特開昭63-316715号公報、特開昭63-316716号公報)といった問題点があった。又、シャンプーやヘアリンスの組成に、両性樹脂成分を添加し、日常の毛髪手入れと同時に、ヘア

一セット性を付与する試みもなされているが未だ充分なものはない。

【目的】

本発明は高湿度下でのヘアスタイルの保持効果に優れると共に櫛通りがよく、しかも毛髪に対して好ましい触り付与し得る毛髪化粧用配合剤を提供することを目的とする。

【構成】

本発明によれば、平均粒子径が200nm以下で、架橋構造を有すると共にNMRのスピ-ン-格子緩和時間(T_1)が1.2秒以下のポリマーラテックスを必須成分とすることを特徴とする毛髪化粧用配合剤が提供される。

本発明の毛髪化粧用配合剤の必須成分であるポリマーラテックスの第1の特徴は平均粒子径が200nm以下、好ましくは100nm以下である点にある。

ポリマーラテックスは、本質的に粒子の充填触着によって皮膜が形成されるので、その平均粒子径が小さいことが必要とされるが、本発明においては、前記したようにその平均粒子径を200nm以

下、好ましくは100nm以下に限定したことから、熱融着、皮膜の透明性、平滑性、光沢性等の諸性質を向上することが可能となる。

その平均粒子径が200nmを超えると皮膜が形成される際の融着性(緻密性)が劣り、皮膜の光沢性、透明性及び平滑性が欠ける場合があるので、本発明の所期の目的を達成することができない。

また、本発明の毛髪化粧用配合剤の必須成分であるポリマーラテックスの第2の特徴は、その粒子内および/又は粒子間に架橋構造を有することである。

即ち、本発明の毛髪化粧用配合剤の必須成分であるポリマーラテックスは、その粒子内及び/又は粒子間が、例えば原料不飽和單量体の官能基同士、またはこれらと乳化剤の有する官能基とがイオン結合、水素結合、縮合反応あるいは重合反応等によって架橋化されているため、透明性、粘着性、耐水性、耐溶剤性及び機械的強度に優れる皮膜を形成するものと推定される。

更に、本発明の毛髪化粧用配合剤の必須成分

であるポリマーラテックスの第3の特徴は、広幅NMRによるスピ-ン-格子緩和時間(T_1)において、第2の特徴である架橋に基づくリジッドな構造のために分子の運動性が束縛され小さな固体プロトンの T_1 を示すだけでなく、大部分水からなる液体プロトンの T_1 も水の構造化に伴い運動が束縛され、小さな T_1 の値、好ましくは0.3-1.2秒、更に好ましくは0.4-1.0秒を示すことである。

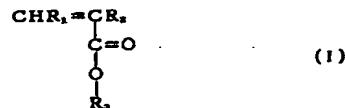
T_1 の値が1.2秒を超えると、皮膜の吸水時に、水を構造化する力が小さいため、皮膜内に水を均一に取り込むことが出来ず、吸水された水とポリマー間に密度差ができ、皮膜は容易に白化してしまう。一方、0.3秒未満では自由水量が少くなりすぎ、過厚なポリマーラテックスエマルジョンを生成することが難しく、使用時に蒸発させる水の量が多くなり、実用的でない。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の毛髪化粧用配合剤の必須成分であるポリマーラテックスは、不飽和單量体を後述する特定の乳化剤の存在下で乳化重合することによっ

て得ることができる。

この不飽和單量体としては、下記一般式(I)で示される(メタ)アクリル酸エステル類



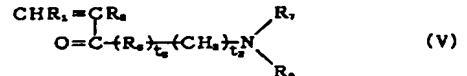
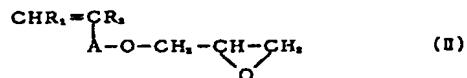
(式中、R₁およびR₂は水素またはメチル基、R₃は炭素数1-18のアルキル基)

の他、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、脂肪酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、ステレン、 α -メチルステレン、クロロステレンなどのステレン類、塩化ビニル、臭化ビニルなどのビニル類、塩化ビニリデン、臭化ビニリデンなどのビニリデン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのビニルアルキルエーテル類、ブタジエン、クロロブレン、イソブレンなどのジエン類及びビニルビリジン等が例示されるが、(メタ)アクリル酸エス

テル類、脂肪族ビニルエステル類、ニトリル類及びステレン類の使用が好ましい。

また、本発明のポリマーラテックスにおいては、上記不饱和单量体と共重合させる不饱和单量体として、生成するポリマーラテックスの粒子内および(もしくは)粒子間の架橋構造を更に強固にするために及び造膜時に架橋を促進させるために反応性官能基を有する不饱和单量体が好ましく用いられるが、反応性官能基を有しない不饱和单量体であっても、乳化重合系において、活性水素を有する化合物に転換し得る不饱和单量体の使用も可能である。

このような反応性官能基を有する不饱和单量体としては、例えば、下記一般式(II)~(VII)で示される化合物が挙げられる。これらの单量体は単独または二種以上併用して用いることができ、更に必要により他の共重合可能な不饱和单量体も併用することが可能である。



(式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{A}, \text{B}, \text{D}, \text{E}, \text{t}_1, \text{t}_2$ 及び t_3 は次の通りである。

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: 水素原子またはメチル基

R_4 : 炭素数2~4のアルキレン基

R_5 : 直接結合、炭素数1~3のアルキレン基、

フェニレン基または置換フェニレン基

R_6 : 水素原子または $-\text{NH}_2$

R_7 : 水素または炭素数1~5のアルキロール基

R_8 : 水素、炭素数1~5のアルキロール基または炭素数1~5のアルキル基

R_9 : 炭素数1~4のアルキレン基

A : メチレン基またはカルボニル基

B : $-\text{CH}_2\text{O}$ またはカルボキシル基

D : 水素原子、炭素数1~3のアルキル基、カルボキシル基、 $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ または $-\text{COOH}$

E : 水素原子、炭素数1~3のアルキル基または $-\text{CH}_2\text{COOH}$

t_1 : 1~20の実数

t_2 : 0または1の整数

t_3 : 0~10の整数

一般式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)および(VIII)の具体的化合物の例としては、次下に示されるものを挙げることができる。

一般式(II)の例

グリシジルアクリレート

グリシジルメタクリレート

グリシジルクロロトネート

グリシジルアリルエーテル

一般式(IV)の例

ヒドロキシエチルアクリレート

ヒドロキシエチルメタクリレート

ヒドロキシエチルクロロトネート

ヒドロキシプロピルアクリレート

ヒドロキシプロピルメタクリレート

ヒドロキシプロピルクロロトネート

ヒドロキシブチルアクリレート

ヒドロキシブチルメタクリレート

ポリオキシエチレンモノアクリレート

ポリオキシエチレンモノメタクリレート

ポリオキシエチレンモノクロロトネート

ポリオキシプロピレンモノアクリレート
ポリオキシプロピレンモノメタクリレート
ポリオキシプロピレンモノクロトネート
ポリオキシブチレンモノアクリレート
ポリオキシブチレンモノクロトネート
ヒドロキシエチルアリルエーテル
ヒドロキシプロピルアリルエーテル
ヒドロキシブチルアリルエーテル
ポリオキシエチレンアリルエーテル
ポリオキシプロピレンアリルエーテル
ポリオキシブチレンアリルエーテル
一般式(IV)の例
アリルアミン
アクリルアミン
メタアクリルアミン
アミノスチレン
α-メチルアミノスチレン
一般式(V)の例
アクリルアミド
メタアクリルアミド

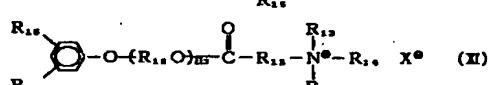
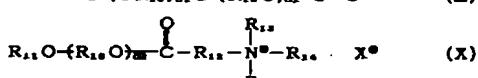
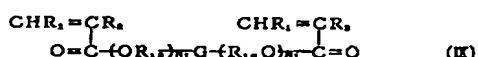
アミノプロピルメタクリルアミド
モノメチルアクリルアミド
モノエチルアクリルアミド
ジエチロールアミノプロピルアクリルアミド
一般式(VI)の例
アクリル酸
メタクリル酸
クロトン酸
イタコン酸
マレイン酸及びその炭素数1~5のアルキル基の
モノエステルまたは無水物
フマル酸及びその炭素数1~5のアルキル基のモ
ノエステルまたは無水物
マレイン酸アラニド
フマル酸アラニド
N-カルバモイルマレイン酸アミド
N-カルバモイルフマル酸アミド
一般式(VII)の例
メチルアリルチオール
メチルメルカプトスチレン

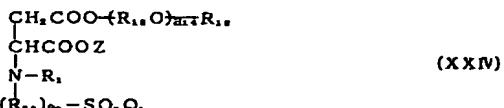
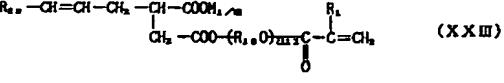
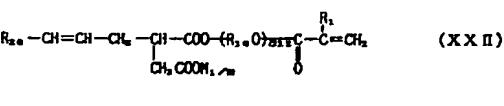
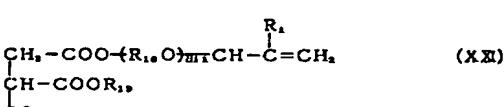
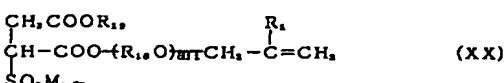
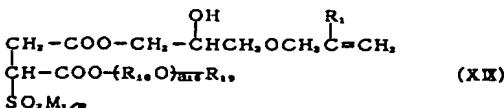
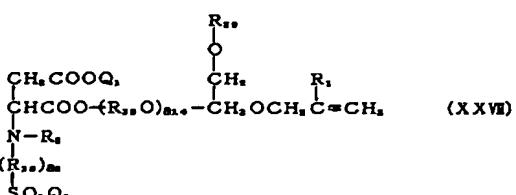
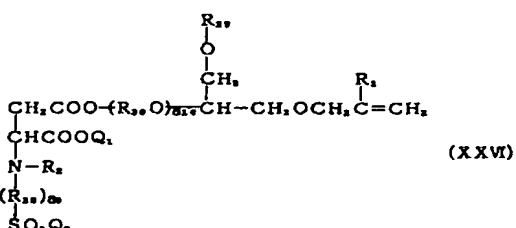
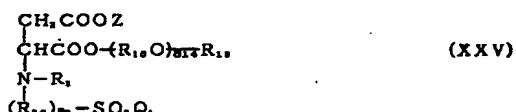
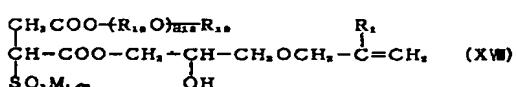
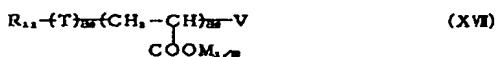
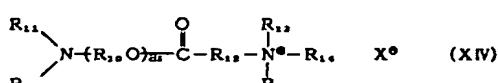
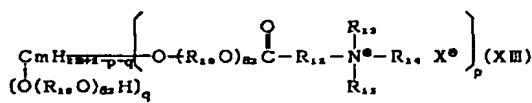
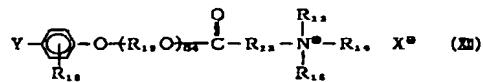
一般式(VIII)の例

N-メチロールアクリル酸アミド
N-メチロールメタクリル酸アミド
N-メチロールクロトン酸アミド
N-(2-ヒドロキシエチル)アクリル酸アミド
N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリル酸アミド
N-(2-ヒドロキシプロピル)アクリル酸アミド
N-(2-ヒドロキシプロピル)メタクリル酸アミド
上記不飽和单量体と反応性官能基を有する不飽
和单量体の使用割合は、89/1~60/40(重量)であり、
好みしくは89/1~80/10(重量)である。この使用割
合が89/1より大きいと、生成するポリマーラテック
スの粒子内および粒子間の架橋化度が小さくな
り、60/40より小さいと乳化共重合性に欠け多量
の副生物を生じたりあるいは皮膜性が劣ったり形
成する皮膜にヒビ割れあるいはスジ目を生じたり
する場合がある。

本発明のポリマーラテックスを上記不飽和单量
体を用いて、乳化共重合する際に使用される乳化剂
としては、前記したように皮膜形成時あるいは皮

膜吸水時更には吸水開始直後に膜の白化を起さないラテックスと相溶性の良い乳化剤であればいず
れのものも使用できるが、特に好みしい乳化剤と
しては、下記一般式(V)で示されるポリオキシアル
キレンエチレン性不飽和カルボン酸ポリエステ
ル類(以下、ポリ(メタ)アクリル型乳化剤と略
称する。)、一般式(X)、(XII)、(XIII)、(XIV)及
び(XV)等で示されるベタインエステル型乳化剤
及び一般式(XV)、(XVI)及び(XVII)等で示され
るエーテルカルボン酸型乳化剤、一般式(XVIII)、
(XIX)、(XX)、(XXI)、(XXII)、(XXIII)、
(XXIV)、(XXV)、(XXVI)及び(XXVII)等で示
される反応性乳化剤及び一般式(XXVIII)で示さ
れるスルホネート型乳化剤が挙げられる。





(式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_{13}, \text{R}_{14}, \text{R}_{15}, \text{R}_{16}, \text{R}_{17}, \text{R}_{18}, \text{R}_{19}, \text{R}_{20}, \text{R}_{21}, \text{R}_{22}, \text{R}_{23}, \text{R}_{24}, \text{R}_{25}, \text{R}_{26}, \text{R}_{27}, \text{R}_{28}, \text{R}_{29}, \text{R}_{30}, \text{a}_1, \text{a}_2, \text{a}_3, \text{a}_4, \text{a}_5, \text{a}_6, \text{a}_7, \text{a}_8, \text{a}_9, \text{a}_{10}, \text{a}_{11}, \text{a}_{12}, \text{a}_{13}, \text{a}_{14}, \text{p}, \text{q}, \text{G}, \text{J}, \text{L}, \text{M}, \text{Q}_1, \text{Q}_2, \text{T}, \text{X}, \text{Y}, \text{Z}, \text{V}$ 及び b は次の通りである。

R_1, R_2 ：水素又はメチル基

R_{13} ：炭素数2-4のアルキレン基

$\text{R}_{14}, \text{R}_{15}$ ：炭素数8-30のアルキル基又はアルケニル基で、直鎖状でも分枝鎖状でもよく、好ましくは炭素数8-18のもの

$\text{R}_{16}, \text{R}_{17}$ ：炭素数1-5のアルキレン基

$\text{R}_{18}, \text{R}_{19}, \text{R}_{20}$ ：炭素数1-3のアルキル基又は $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ であり、それぞれ同一でも異なるってよい。

$\text{R}_{21}, \text{R}_{22}$ ：炭素数6-20のアルキル基又は水素であり、その内少なくとも1つは炭素数6-20のアルキル基

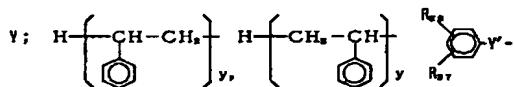
$\text{R}_{23}, \text{R}_{24}$ ：水素、炭素数1-30のアルキル基又はアルケニル基

$\text{R}_{25}, \text{R}_{26}$ ：置換基を有してもよい炭化水素基。

フェニル基、アミノ基またはカルボキシル基

 R_{21} ; 置換基を有してもよい炭化水素基 R_{22}, R_{23} ; 水素または炭素数1-20のアルキル基
で直鎖状でも分枝鎖状でもよく、好ましくは R_{21}
または R_{22} のいずれか一つが水素で他方が炭素数6
~18のアルキル基のもの $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, a_8, a_9, a_{10}, a_{11}, a_{12}$;

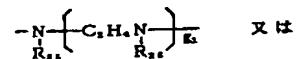
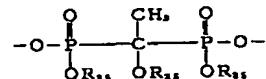
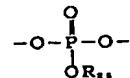
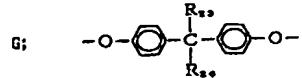
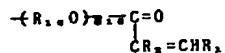
平均付加モル数を示し

 a_1 ; 1-50の実数で、好ましい分子中のア
ルキレンオキサイドの付加モル数は
8以上 a_2 ; 0-20の実数 a_3, R_{11} 及び R_{12} のいずれか一方がアルキ
ル基のときは、0-20の実数を、 R_{11} 及び R_{12} のい
ずれもがアルキル基のときは1-30の実数 a_4 ; 1-30の実数 a_5 ; 0-20の実数 a_6 ; 0-20の実数 a_7 ; 0-20の実数 a_8 ; 0または1の整数 n ; 1-10の整数 a_1 ; 0-5の整数 a_2 ; 0-10の整数 a_{12} ; 1-50の実数 $(\text{CH}_2)_x-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ または $(\text{CH}_2)_x-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ であり y ; 1-5の実数 R_{21}, R_{22} ; 水素または炭素数1-20のアルキル基 Y' ; 炭素数3-8のアルキレン基、酸素または
カルボニル基J; 酸素、 $\text{CH}-\text{O}-$ 又は L; 炭素数1-5のアルキレン基又は $-\text{CH}-$
 CH_2COOM

T; 直接結合、酸素、イオウ

M; 1価又は2価の陽イオン

X; 無機アニオン又は有機アニオン

 a_1, a_2 ; 2-20の実数 a_{12}, a_{13}, a_{14} ; 0-50の実数 p ; 2-5の整数 q ; 0-3の整数 $-O-C_{n-1}H_{2n-2k}(R_{24})-O-$ R_{21}, R_{22} ; 水素又は炭素数1-2アルキル基 R_{11}, R_{12} ; 水素又は $-\text{C}(R_{23})-\text{O}-\text{H}$ 又は

V; 水素又はハロゲン

B; Hのイオン価

 a_{11} ; 0-100実数Z; アリル基またはメタクリル基を有す
るアルコール基もしくはグリセリ
ル基 R_{25} ; 炭素数1-8のアルキレン基もしくは
フェニレン基 Q_1, Q_2 ; アルカリ金属原子または NH_3 R_{26} ; 置換基を有してもよい炭素数8-30の
アルキル基、アルケニル基、アルキ
ルアリル基 R_{27} ; 炭素数2-4のアルキレン基もしくは
置換アルキレン基これらの乳化剤なわち(A)上記一般式(II)で
示されるポリ(メタ)アクリル型乳化剤、(B)上
記一般式(X)、(II)、(III)、(X III)、(X IV)等で
示されるベタインエステル型乳化剤、(C)上記一
般式(X V)、(X VI)、(X VII)等で示されるエーテ
ルカルボン酸型乳化剤はいずれも単独で使用でき

るが、微粒子既架橋ポリマーラテックスを得るためにには(B)ベタインエステル型乳化剤、及び(C)エーテルカルボン酸型乳化剤の使用が好ましい。更には、特に平均粒子径が微粒子で粒子内および(もしくは)粒子間でより高度な緻密な架橋構造を有し、水を構造化し、耐水性に優れた微粒子既架橋ポリマーラテックスを得るためにには、(A)ポリ(メタ)アクリル型乳化剤、(B)ベタインエステル型乳化剤、及び(C)エーテルカルボン酸型乳化剤を(A)/(B)=1/9~9/1または(A)/(C)=1/9~9/1の重量比、好ましくは1/4~4/1重量比で使用される。この使用割合が1/9より小さいと生成するポリマーラテックスの粒子内および(もしくは)粒子間の架橋度が小さくなり、9/1より大きいと生成するポリマーラテックスの平均粒子径が大きくなる場合がある。

また、(D)上記一般式(XⅦ)、(XⅧ)、(XⅩ)、(XⅪ)、(XⅫ)、(XⅩⅢ)、(XⅩⅣ)、(XⅩⅤ)、(XⅩⅥ)及び(XⅩⅦ)等で示される反応性乳化剤及び(E)上記一般式(XⅩⅧ)で示されるスルホネ

ート型の乳化剤の使用にあたっては、微粒子既架橋ポリマーラテックスを得るためにには(D)反応性乳化剤の少なくとも1種及び(E)スルホネート型乳化剤の併用による使用が好ましいが、特に平均粒子径が超微粒子で粒子内および(もしくは)粒子間でより高度な緻密な架橋構造を有する皮膜を形成する微粒子既架橋ポリマーラテックスを得るためにには、(D)反応性乳化剤の少なくとも1種、(E)スルホネート型乳化剤及び、(A)上記一般式(Ⅲ)で示されるポリ(メタ)アクリル型乳化剤の少なくとも三成分からなるアニオン系乳化剤を用いることが必要である。これらの使用割合としては、(D)/(A)=9/1~1/9の重量比、好ましくは1/4~4/1重量比、(E)/[(A)+(D)]=7/3~1/9の重量比、好ましくは3/2~1/4重量比で使用される。

この(D)/(A)の使用割合が9/1より大きいと、生成するポリマーラテックスの架橋性および(もしくは)分散安定性が悪くなる場合があり、1/9より小さいと、乳化重合時に多量の凝聚物を生じたり、生成するポリマーラテックスの平均粒子径が大きくなる場合がある。

また、(E)/[(A)+(D)]の使用割合が7/3より大きいと、生成するポリマーラテックスの粒子内および(もしくは)粒子間の架橋度が小さくなり、形成する皮膜が透明性、耐水性及び耐溶剤性に劣り、1/9より小さいと不飽和单量体のミクロ乳化あるいは可溶化に欠け、生成するポリマーラテックスの平均粒子径が大きくなったり、乳化重合の経過と共に粒子同士が合一、凝聚して白濁したり、更には透明もしくは半透明の微粒子のポリマーラテックスが生成しても、ゼータ電位が負に小さく、長期間に亘り静置保存すると粒子同士の合一、凝聚が容易におこり、粗大粒子を生成し、著しく白濁したり、更にはポリマーラテックスが層分離を生じたり、もしくは粘度が顕著に増大する。

また、これらの乳化剤の使用量は、乳化重合対象不飽和单量体に対して0.1~15重量%程度が適当であり、好ましくは0.5~10重量%である。

又、公知のノニオン性、アニオン性およびカチオン性界面活性剤を必要に応じて添加してもよく、

その具体例としては、高級アルコール酸化アルキレン付加体、アルキルフェノール酸化アルキレン付加体とスチレン化フェノール酸化アルキレン付加体及びこれらのサルフェート型、 α -オレフィン等のオレフィンスルホネート型、N-(1,2-ジカルボキシエチル)-N-オクタデシルスルホン酸モノアミドのナトリウム塩、ジアルキルスルホサクシネート、長鎖アルキルアミン酸化アルキレン付加体の各々の第4アンモニウム塩型等が例示される。

又、本発明で用いるポリマーラテックスを得るために既し、乳化剤としてベタインエステルを使用する場合は、乳化重合工程におけるpHを6未満、好ましくは3~6に調整することが望ましい。pHが6以上であると乳化重合工程において本発明のポリマーラテックスの物性と大きく異なった物性を示す凝聚物が多量に生成するので好ましくない。

そして、本発明で用いるポリマーラテックスを得るに当っては、上記不飽和单量体混合物および上記乳化剤の存在下で従来公知の乳化重合方法をそのまま使用することができる。たとえば不飽和

单量体混合物の0.1-5重量%に相当する重合開始剤の存在下に、不饱和单量体混合物が10-60重量%の濃度で水で乳化分散させ、乳化重合を進行させればよい。

重合開始剤としては通常の乳化重合に用いられる水溶性单独開始剤や水溶性レドックス開始剤が用いられ、このようなものとしては、例えば、過酸化水素单独または過酸化水素と酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸などのカルボン酸との組合せや、過酸化水素と、シウ酸、スルフィン酸およびこれらの塩類又はオキシアルデヒド類、水溶性鉄塩などとの組合せの他、過硫酸塩、過炭酸塩、過硫酸塩類などの過酸化物及び2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)とその塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレン-イソブチルアミジン)とその塩、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)とその塩等の水溶性アゾ系開始剤が使用可能であるが、本発明のポリマーラテックスを容易に調製するためには、上記水溶性アゾ系開始剤の使用が好ましい。

又、上記乳化剤として、ベタインエステル型乳

ガム、カチオン化キトサンおよび、カチオン性ポリ(メタ)アクリル酸アミド、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド等の重合体が挙げられる。

これら、ノニオン性高分子物質、カチオン性高分子物質及びアニオン性高分子物質は適宜に一種または、二種以上を使用することができるが、その添加量は乳化重合対象单量体に対して0.05-5重量%、好ましくは0.1-3重量%とするのが適当である。

更にpH調整剤としては炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩を0.01-3重量%の範囲で併用しうる。

本発明のポリマーラテックスを必須成分とした配合剤は、たとえばヘアリキッド、ヘアクリーム、シャンプーリンス、ヘアブラッシング、ヘアトリートメント等の種々の毛髪化粧料に配合することができ、また必要に応じ、これらの毛髪化粧料には毛髪化粧料に慣用されている補助成分を適宜配合してもよい。

化剤を使用する場合は、上記水溶性アゾ系開始剤の使用が特に好ましい。

また、水溶性のノニオン性高分子物質、アニオン性高分子物質及びカチオン性高分子物質等を併用することができる。更に、従来の方法で通常使用する可塑剤、pH調整剤も必要に応じて併用することができる。

ノニオン性高分子物質としては、ポリビニルアルコール、デキストリン、ヒドロキシエチルデンプンのようなデンプン誘導体、ヒドロキシエチセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

アニオン性高分子物質としては、アニオン化ヒドロキシエチルセルロース、アニオン化デンプン、アニオン化グーガム、アニオン化キトサン、カルボキシメチルセルロース、アニオン化ポリビニルアルコール等の重合体が挙げられる。

また、必要に応じて使用するカチオン性高分子物質としては、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化デンプン、カチオン化グー

ガム、カチオン化キトサンおよび、カチオン性ポリ(メタ)アクリル酸アミド、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド等の重合体が挙げられる。

このような補助成分としては、たとえばタンパク加水分解物、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールの多価アルコール、POP、POBブチルエーテル、POPメチルグルコースエーテル等の親水性油剤、パラベン類、安息香酸塩、グルコン酸クロルヘキシジン、トリクロサン等の殺菌防腐剤、L-メントール等の清涼感剤、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ビタミン、生薬、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性性界面活性剤、高分子化合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤、色素、香料、ジメチルシリコン及びシリコン誘導体等があげられる。

【効 果】

本発明の毛髪化粧料用配合剤は平均粒子径が200nm以下で架橋構造を有し、NMRのスピ-ン-格子緩和時間が1.2秒以下のポリマーラテックスを必須成分としたところから、高温度下でのヘアスタイルの保持効果、髪通りの良さ、艶など毛髪化粧料に要求される諸性能を一段と向上させることができ

できるため、その実用価値は極めて高いものである。

【実施例】

次に、本発明を更に詳細に説明するために、以下に実施例を示す。

実施例 1

【ポリマーラテックス調製】

温度計、攪拌機、逐流冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えたガラス製反応容器に表-1に示す乳化剤8重量部と水150重量部を仕込んで溶解し、系内を窒素ガスで置換した。別にアクリル酸エチル75重量部、メタクリル酸メチル75重量部、N-メチロールアクリル酸アミド4.5重量部及び水1.5重量部からなる不飽和単量体混合物157重量部を調製し、このうち15重量部を前記反応容器に加え、40°Cで30分間乳化を行った。次いで60°Cに昇温したのち、重合開始剤2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)塩酸塩を9.0×10⁻³mol/L水相⁴になるように48.5重量部の水に溶解し、前記の反応容器に添加し、直ちに残部の不飽

和単量体を30分間にわたって反応容器内に連続的に滴下し、50°Cで重合を行った。不飽和単量体の滴下終了後、60°Cで60分間熟成した。

【ポリマーラテックスの評価】

このようにして得られたポリマーラテックスの平均粒子径、架橋性、透膜性及びスピニ-格子緩和時間(T_1)は以下の方法で測定した。

平均粒子径：コールターサブミクロン粒子アナライザー(米国、コールター・エレクトロニクス社製、Coulter Model M4型)により平均粒子径を測定した。

架橋性：固形分が40重量%になるように調整したポリマーラテックス30gを12cm×14cmのガラス板に均一になるように流延し、25°Cにて風乾した。このようにして得られた皮膜を2cm×4cmに切断し、20°Cのベンゼンを満したシャーレの中に48時間浸漬し、皮膜の膨潤度、溶解性を基準にして下の通り評価した。

○：ベンゼンに浸漬前の皮膜面積(2cm×4cm)と同等もしくはわずかに膨潤している

程度である。

△：膨潤度が大きく、皮膜形状が損なわれているもの。

×：皮膜がベンゼンに溶解し均一な液状になったもの。

透膜性：25°Cで風乾して皮膜を形成させ、形成した皮膜の状態を視覚にて評価した。

○：平滑で均一な皮膜を形成する。

△：網目状すじのある皮膜を形成する。

×：皮膜を形成しない。もしくは形成しても均一な皮膜が形成されない。

スピニ-格子緩和時間(T_1)：ブルガー社製広帯NMR(ミニスペックPC-120)を用いポリマーラテックスの水分子の運動性を表わす T_1 を固形分40%のポリマーラテックスについて80°パルスを与えた後70μs後の値として求めた。

$$\text{水分子の束縛性 } \alpha = \frac{1}{T_1(70\mu\text{s})}$$

【皮膜特性の評価】

固形分を20重量%に調整した上記ポリマーラテ

クス30重量部を、12cm×14cmのガラス板に均一に流延し、25°Cで風乾し、皮膜を形成させ、皮膜特性を評価した。皮膜特性は以下の基準により評価した。

透明性：JIS K 6714に準じ、積分式光線透過率測定装置により皮膜の曇り値を測定した。

耐水性：皮膜を2cm×4cmの寸法大に切断し、20°Cの水を満したシャーレの中に浸漬して、皮膜の白化するまでの時間を視覚にて判定した。

○：10日以上

△：2日以上、10日未満

×：2日未満

粘着性：皮膜表面を接触し、べた付き感を次の基準にて評価した。

○：べた付き感なし

△：ややべた付く

×：べた付く

伸びと強度：JIS K-6781に準じ、ダンベルを作成し、引張り破断時の強度、伸び率及び50%

100%及び200%モジュラス強度を測定した。

〔毛髪化粧料の調製と性能評価〕

(1) 高温度下でのヘアスタイルの保持効果

モデルウイッグに試料塗布後、セットを行ない写真撮影後、高溫高湿(30°C、80%RH)の恒温槽に2時間放置後再び写真撮影を行ない、ヘアスタイルの変化を比較し、下記の基準で評点した。

評価基準

- ：恒温槽放置後もヘアスタイルはほとんど変化ない
- ：恒温槽放置後、わずかにヘアスタイルがくずれる。
- △：恒温槽放置後、ヘアスタイルがくずれる。
- ×：恒温槽放置後、ヘアスタイルが非常にくずれる。

〔試料処理条件〕

コマチヘア製モデルウイッグ〔髪の長さ約30cm〕に本発明のポリマーラテックス5gを塗布しドライヤーを用いてスタイリングを行なった。

(2) 構造の良さ、毛髪の艶

前記、高温度下でのヘアスタイルの保持効果評価法と同条件で処理したモデルウイッグを用い、構造の良さ、毛髪の艶について10名のテスターにより官能で評価した。評価基準は下記の通りである。

○：非常に良好

○：良好

△：未処理と同等

×：悪い

このようにして得られたポリマーラテックスの性状と毛髪化粧料の性能を表-1に示す。試料No.1~6は本発明の実施例であり、高温度下でのヘアスタイルの保持効果や構造性に優れ、また毛髪の艶が著しく良好であることがわかる。なお、比較例である試料No.7~9のポリマーラテックスにはN-メチロールアクリル酸アミドは含有されていない。

表-1

試料 番 号	ポリマーラテックス 乳化液	性 状 方 法				性 能 方 法						性 能		
		半 導 電 率 (m)	導 電 率 (%)	透 明 性 (%)	耐 水 性 (%)	耐 熱 性 (%)	持 持 率 (%)	引 張 強 度 (kg/cm)	モ ジ ュ ラ ス 強 度 (kg/cm)	ヘアスタイル の保持効果	構 造 の良 さ	毛 髪 の艶	の 間	
実 施 例	ステアリルアルコロキシエチルオキシエチル ルサクシネットスルボン酸アンモニウム キシレンスルボン酸トリウム(4-10-5-0.5质量比) のアルキル ンゼンスルボン酸トリウム(-0.5-5-0.5质量比) ポリオキシエチレングリコロリデンジフェニ ルエーテルジエタノールエチルエチル(0.5-10) 2.0质量部	41	○ ○ ○	0.68	2 ○ ○	246	61	37	43	49	○	○	○	
	ラウリルアルコロキシエチルオキシエチル サクシネットスルボン酸ナトリウム C ₁₂₋₁₄ のアルキルベンジンスルボン酸ナトリウム ポリオキシエチレングリコロリデンジフェニ ルエーテルジエタノールエチルエチル(0.5-10) 2.0质量部	63	○ ○ ○	0.74	4 ○ ○	232	63	40	44	52	○	○	○	
	アリルラウリルベンジンサクシネットのナトリウム C ₁₂₋₁₄ のアルキルベンジンスルボン酸ナトリウム ポリオキシエチレングリコロリデンジフェニ ルエーテルジエタノールエチルエチル(0.5-10) 2.0质量部	57	○ ○ ○	0.72	4 ○ ○	225	58	35	41	49	○	○	○	
比 較 例	アリルラウリルベンジンサクシネットのナトリウム C ₁₂₋₁₄ のアルキルベンジンスルボン酸カリウム ポリオキシエチレングリコロリデンジフェニ ルエーテルジエタノールエチルエチル(0.5-10) 2.0质量部	58	○ ○ ○	0.85	2 ○ ○	253	64	42	44	50	○	○	○	
	C ₁₂₋₁₄ OC ₂ H ₄ O-(C ₂ H ₄ O) ₇ CH ₂ COO ⁻ ポリオキシエチレングリコロリデンジフェニ ルエーテル(0.5-10, 0.5-10)のジアクリル酸エチル エチル(0.5-10, 0.5-10)のジアクリル酸エチル エチル(0.5-10, 0.5-10)	48	○ ○ ○	0.68	3 ○ ○	305	71	53	57	60	○	○	○	
	C ₁₂₋₁₄ OC ₂ H ₄ O-(C ₂ H ₄ O) ₇ CH ₂ COO ⁻ ポリオキシエチレングリコール(0.5-10) のジアクリル酸エチル 4.0质量部 2.0质量部	54	○ ○ ○	0.78	3 ○ ○	280	68	43	53	57	○	○	○	
比 較 例	度量衡10-14のアルキルベンジンスルボン酸 ナトリウム 1.0质量部 ポリオキシエチレングリコールの度量衡エチルナトリウム の度量衡 1.0质量部 エチルオキシエチレングリコール(0.5-10)	60	× ○	1.47	25 × ○	63	41	18	14	11	×	△	△	
	度量衡10-14のアルキルベンジンスルボン酸 ナトリウム 1.0质量部 ポリオキシエチレングリコールの度量衡エチルナトリウム の度量衡 1.0质量部 エチルオキシエチレングリコール(0.5-10)	60	× ○	1.45	30 × ○	48	33	15	12	10	△	△	△	
	度量衡10-14のアルキルベンジンスルボン酸 ナトリウム 0.5质量部 ポリオキシエチレングリコールの度量衡エチルナトリウム の度量衡 0.5质量部 エチルオキシエチレングリコール(0.5-10)	220	× ○	1.45	23 × ○	71	45	21	18	16	×	△	△	

実施例 2

表-2に示す乳化剤8重量部と水150重量部、別にアクリル酸エチル75重量部、メタクリル酸メチル75重量部、N-メチロールアクリル酸アミド4.5重量部及び水1.5重量部からなる不飽和单量体混合物156重量部を用い、実施例1と同様に乳化重合を行ってポリマーラテックスを調製した。このようにして得られたポリマーラテックスの性状と毛髪化粧料の性能を表-2に示す。

試料No.10~13はいずれも本発明の実施例であり、高湿度下でのヘアスタイルの保持効果や撫通り性に優れ、また毛髪の艶が著しく良好であることがわかる。

表 一 2

試 料 番 号	ポリマーラテックス	乳化剤	性 状				透 明 性	耐 水 性	粘 着 性	引 强 強 度			性 能			
			平 均 粒 子 径 (μ)	規 格 性 能	造 膜 性 能	T _g (秒)				伸び 率 (%)	強 度 (kg/cm ²)	破 断 強 度 (kg/cm ²)	モジュラス強度 (kg/cm ²)	ヘアスタイル の保持効果	撫 通り の良さ	毛 髪 の艶
											505	1005				
実 施 例	10	ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(BOP=3)の塩化グリシンペタインエステル 4.0重量部	55	○	○	0.72	2.3	○	○	200	165	62	85	●	○	●
		ポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコール (BOP=3, BOP=12)のジメタクリル酸エステル 4.0重量部														
11	塩化グリシン-2-ヘプチルウンデシルエステル 4.0重量部	70	○	○	0.68	3.1	○	○	180	140	58	82	●	○	●	
	ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン-ビスフェノールエーテル(BOP=2, BOP=9)のジアクリル酸エス タル 4.0重量部															
12	ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン-ラクリル エーテル(BOP=2, BOP=4)の塩化グリシンペタインエ ステル 5.0重量部	73	○	○	0.75	4.2	○	○	215	162	59	76	●	●	○	
	ポリオキシエチレングリコール(BOP=14)のジメタク リル酸エスタル 3.0重量部															
13	ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンノルフエ ニルエーテル(BOP=1, BOP=4)の塩化アラニルエスタル 4.0重量部	45	○	○	0.83	3.2	○	○	231	188	61	82	○	●	●	
	ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンエチレン ジアミン(BOP=4.3, BOP=6.7)のテトラメタクリル 酸エスタル 4.0重量部															

実施例 3

本発明に係るポリマーラテックスの毛髪化粧料用配合剤としての効果を各種の市販品と比較した。その結果を表-3に示す。いずれの市販品も実施例1と同様に固形分1%の水溶液をモデルウイッグに5g塗布したものを供試した。また、性能評価も実施例1と同様に行った。

表-3

試料名 (商品名)	主成分	ヘアスタイル	毛髪の纏め	毛髪の質
試料No.1 美髪研 試料No.1	糊状改修糊	○	○	○
試料No.1 試料No.1	糊状改修糊	○	○	○
PIP K-50 1)	ポリビニールヒドロジン	△	△	△
比 較 材 料 (市 販 品)	ルビスコール 78-2) ガントレッジ M-169 3) プロサイズ L-50P 4) レオガード 5) ユカフカーマー 88-75NH 6)	ビニルヒドロジン・糊状ビニカルボン酸合体 メチルビニルエーテル・糊状マレイン酸共重合 アクリル酸エチル・メタクリル酸エチル 共重合物 カチオン化カルロース N-メタクリロイルエチル,N,N'-ジメチルアンモニウム・N-メチルカルボキシペタインヒメタクリル酸プロルの共重合物	△ △ △ ○ ○	△ △ △ × ○

1):GAF糊
2):三重結合ヒバーティッシュ糊
3):GAF糊
4):五重結合糊
5):ライオン糊
6):三重結合糊